

10/18538

(PCT)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年1月8日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/003079 A1

(51) 国際特許分類7: C08L 69/00, C08K 3/36
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007612
 (22) 国際出願日: 2003年6月16日 (16.06.2003)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2002-192443 2002年7月1日 (01.07.2002) JP
 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光石油
 化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,
 LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目
 6番1号 Tokyo (JP).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 野寺 明夫

(NODERA,Akio) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市
 姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
 (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI,Tamotsu et al.); 〒
 105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号 プ
 リヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).
 (81) 指定国(国内): CN, DE, US.
 (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY,
 CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
 NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
 — 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
 のガイドスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN AND FORMED PRODUCT

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂および成形品

WO 2004/003079 A1

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition which comprises (A) 0.5 to 99.9 mass% of an aromatic polycarbonate-polyorganosiloxane copolymer terminated with an aromatic compound, (B) 0 to 99.5 mass% of an aromatic polycarbonate resin, (C) 0.1 to 5 mass% of fine silica, and (D) 0 to 2 mass% of a polytetrafluoroethylene resin; and a formed product produced from the thermoplastic resin composition. The thermoplastic resin composition can be used for producing a formed product which has excellent flame retardance and impact strength, and exhibits good dimensional accuracy and good appearance.

(57) 要約: その成形品が優れた難燃性と衝撃強度を有し、かつ成形品の寸法精度がよく、成形品外観の良好なもの得られる熱可塑性樹脂組成物を提供する。 (A) 芳香族化合物で末端停止された芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を0.5~99.9質量%、(B) 芳香族化合物で末端停止された芳香族ポリカーボネート樹脂を0~99.5質量%、(C) 微細シリカを0.1~5質量%、及び(D) ポリテトラフルオロエチレン樹脂0~2質量%を配合してなる熱可塑性樹脂組成物、及びその成形品である。

明細書

熱可塑性樹脂および成形品

技術分野

本発明は、熱可塑性樹脂組成物およびその成形品に関する。さらに詳しくは優れた難燃性、衝撃強度を有し、成形品の外観が良好な熱可塑性樹脂組成物およびその成形品に関するものである。

背景技術

熱可塑性樹脂、特にポリカーボネート樹脂は機械的強度（特に、耐衝撃特性）、電気的特性、透明性などに優れ、エンジニアリングプラスチックとして、OA機器、電気・電子機器分野、自動車分野等様々な分野において幅広く利用されている。そして、これらの利用分野の中には、OA機器、電気・電子機器分野を中心として、難燃性を要求される分野がある。ポリカーボネート樹脂は、各種熱可塑性樹脂の中では酸素指数が高く、一般的に自己消火性を有する樹脂と言われている。しかしながら、OA機器、電気・電子機器分野で要求される難燃性のレベルは、一般的に難燃性に関するUL 94規格でV-0レベルと高く、このレベルを満足する難燃性を付与するためには、通常さらに難燃剤、難燃助剤を添加することが行われている。

他方、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体またはポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体とポリカーボネート樹脂の混合物は、一般に、ポリカーボネート樹脂よりも高い難燃性能を示すことが知られている。しかし、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体単独での難燃性能でもまだ上記の難燃性のレベルを満足するには

不十分なため、様々な難燃剤を併用した組成物が開示されている。（例えば、特開昭63-289059号公報、特開平1-210462号公報、特開平3-200862号公報、特開平4-202465号公報など）。しかし、ここに開示されている技術では、ポリカーボネート系樹脂を高流动化させた場合、燃焼時に溶融滴下が生じる欠点があった。また、難燃剤、特に臭素化合物などのハロゲン系難燃剤を添加した系は一般に熱安定性に劣るという問題があった。

また、ポリカーボネート樹脂は、前述のように機械的強度（特に、耐衝撃特性）、電気的特性、透明性などに優れ、OA機器、電気・電子機器部品、自動車部品等に広く使用されるが、かかる精密部品用の材料としては、成形品の優れた表面平滑性、寸法安定性が必要であり、成形品の外観の良好なものが必要とされている。

これに対して、本発明者らは、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体にポリテトラフルオロエチレンを添加して、かかる熱安定性や溶融滴下を改善し、かつ高い難燃性を有する樹脂組成物を提案した（特許第3037588号公報）が、まださらに一層の難燃性の向上が望まれている。

また、特開平5-214234号公報には、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体にポリテトラフルオロエチレンとヒュームドシリカを添加した樹脂組成物を記載されているが、網目構造であるヒュームドシリカは樹脂中での分散が十分でなく、高い衝撃強度を得るために樹脂中のシロキサンの量を多くしなければならず、成形品の外観についても満足なものが得られない。また、特開平6-172628号公報、特開平7-33971号公報、特開平9-310011号公報等にはポリカーボネートを含む種々の樹脂中にシリカを添加する技術が記載されているが、これらは特定の形状の粒状シリカまたは粉末シリカを添加して、難燃性の改

善とともに成型加工性や燃焼時の滴下防止性、プロー成形性の改良を目的としたもので、このような方法では樹脂中のシリカの分散が不十分となり、まだ十分な難燃性、衝撃強度を有し、成形品外観の良好なものは得られなかつた。

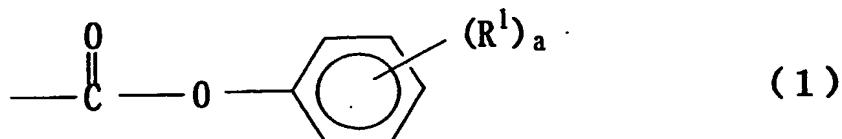
発明の開示

本発明は、十分な難燃性、特にハロゲン系の難燃剤を使用することなく十分な難燃性を与え、優れた衝撃強度を有し、かつその成形品の外観の良好なものとなるような熱可塑性樹脂組成物とその成形品を提供することをその課題とするものである。

本発明者は、上記課題について鋭意検討を行った結果、芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体に、特定の微細シリカを配合し、更に必要に応じて、芳香族ポリカーボネート樹脂及びポリテトラフルオロエチレンを配合することにより、優れた難燃性と衝撃強度を有し、かつ良好な成形品外観を与える樹脂組成物を見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

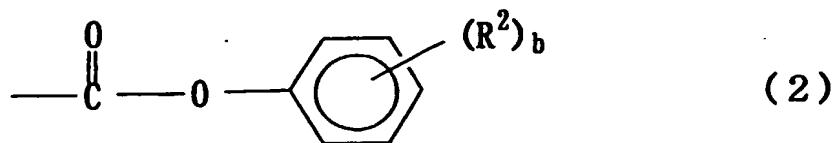
(I) (A) 次の一般式 (1)



(式中、R¹は炭素数1～35のアルキル基を示し、aは0～5の整数を示す。)

で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体 0.5~99.9質量%、

(B) 次の一般式 (2)



(式中、 R^2 は炭素数 1 ~ 3 5 のアルキル基を示し、 b は 0 ~ 5 の整数を示す。)

で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネート 0 ~ 99.5 質量%、

(C) 微細シリカ 0.1 ~ 5 質量%、

(D) ポリテトラフルオロエチレン 0 ~ 2 質量%、

を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

(II) 成分 (A) の芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体のポリオルガノシロキサン部分がポリジメチルシロキサン骨格である、前記 (I) 記載の熱可塑性樹脂組成物。

(III) 成分 (A) の芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体のポリオルガノシロキサン部分の含有量が、熱可塑性樹脂組成物全体の 0.1 ~ 4 質量% である、前記 (I) または (II) 記載の熱可塑性樹脂組成物。

(IV) 成分 (C) の微細シリカの平均粒子径が 50 nm 以下である、前記 (I) ~ (III) のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

(V) 成分 (C) の微細シリカが溶媒中に分散したものである、前記 (I) ~ (IV) のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

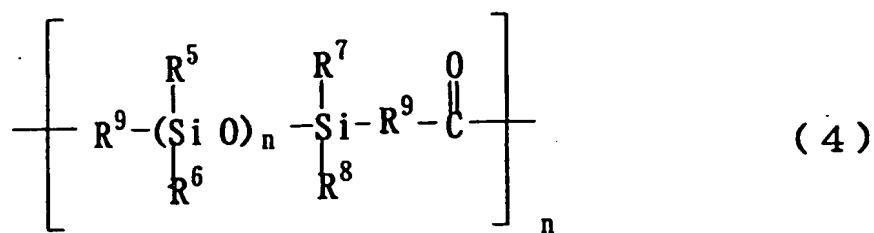
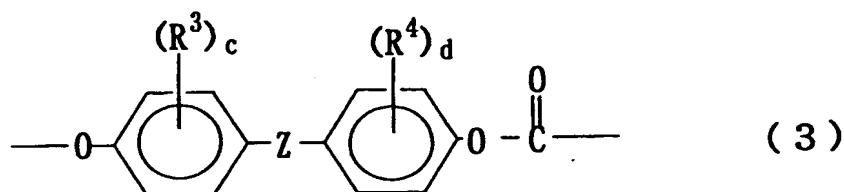
(VI) 前記 (I) ~ (V) のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、(A) 成分の前記一般式(1)で表わされる芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体としては、例えば、特開昭50-29695号公報、特開平3-292359号公報、特開平4-202465号公報、特開平8-81620号公報、特開平8-302178号公報および特開平10-7897号公報に開示されている共重合体を挙げることができ、R¹は炭素数1～35のアルキル基であり、直鎖状のものでも分岐状のものでもよく、結合の位置は、p位、m位、o位のいずれもよいがp位が好ましい。また、この分子末端のアルキル基R¹としては炭素数10～35のアルキル基がより好ましい。

芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体は、好ましくは、次の一般式(3)で表される構造単位からなる芳香族ポリカーボネート部分と一般式(4)で表される構造単位からなるポリオルガノシロキサン部分を分子内に有する共重合体を挙げができる。

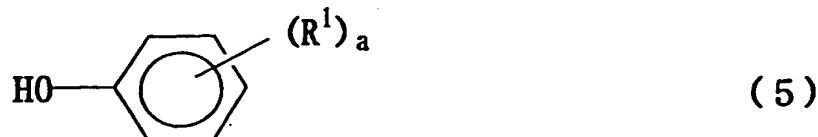


ここで、R³及びR⁴は炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を示し、同一でも異なっていてもよい。R⁵～R⁸は炭素数1～6のアルキル

基又はフェニル基を示し、好ましくはメチル基である。R⁵～R⁸はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。R⁹は脂肪族または芳香族を含む有機残基を示し、好ましくは、o-アリルフェノール残基、p-ヒドロキシスチレン残基またはオイゲノール残基である。

Zは単結合、炭素数1～20のアルキレン基または炭素数1～20のアルキリデン基、炭素数5～20のシクロアルキレン基または炭素数5～20のシクロアルキリデン基、あるいは-SO₂-、-SO-、-S-、-O-、-CO-結合を示す。好ましくは、Zはイソプロピリデン基である。cおよびdは0～4の整数で、好ましくは0である。nは1～500の整数で、好ましくは5～200である。

芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体は、例えば、予め製造された芳香族ポリカーボネート部分を構成する芳香族ポリカーボネートオリゴマー（以下、「PCオリゴマー」と略称する。）と、ポリオルガノシロキサン部分を構成する末端にo-アリルフェノール基、p-ヒドロキシスチレン基、オイゲノール残基等の反応性基を有するポリオルガノシロキサン（反応性PORS）とを、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等の溶媒に溶解させ、二価フェノールの苛性アルカリ水溶液を加え、触媒として、第三級アミン（トリエチルアミン等）や第四級アンモニウム塩（トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等）を用い、一般式（5）



（式中、R¹、aは一般式（1）と同じである。）

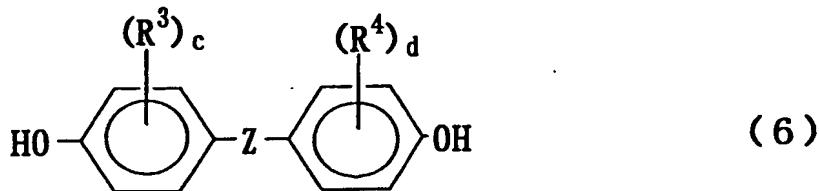
で表されるフェノール化合物からなる一般的の末端停止剤の存在下、界面重

縮合反応することにより製造することができる。

上記の末端停止剤としては、具体的には、例えば、フェノール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、p-ノニルフェノール、p-tert-アミルフェノール、プロモフェノール、トリプロモフェノール、ペンタプロモフェノール等を挙げることができる。これらのなかでも、環境問題からハロゲンを含まない化合物が好ましい。

芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造に使用されるPCオリゴマーは、例えば塩化メチレンなどの溶媒中で、一般式

(6)



(式中、 R^3 、 R^4 、 Z 、 c および d 、一般式(3)と同じである。)

で表される二価フェノールとホスゲンまたは炭酸エステル化合物等のカーボネート前駆体とを反応させることによって容易に製造することができる。

すなわち、例えば、塩化メチレン等の溶媒中において、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、または二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応等によって製造される。

一般式(6)で表される二価フェノールとしては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン；

、ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロアルカン；ビス（4-ヒドロキシフェニル）オキシド；ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィド；ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン；ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホキシド；ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル；ビス（4-ヒドロキシフェニル）ケトン等を挙げることができる。なかでも、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン【ビスフェノールA】が好ましい。これらの二価フェノールはそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートを挙げることができる。

芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の製造に供されるP Cオリゴマーは、前記の二価フェノールの一類を用いたホモポリマーであってもよく、また二種以上を用いたコポリマーであってもよい。

さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

その場合、分岐剤の多官能性芳香族化合物としては、1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、 α , α' , α'' -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1-[α -メチル- α -（4'-ヒドロキシフェニル）エチル]-4-[α' , α'' -ビス（4"-ヒドロキシルフェニル）エチル]ベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス（o-クレゾール）等を使用することができる。

(A)成分の芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体は、上記のように製造することができるが、一般に芳香族ポリカーボネートが副生し、芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体

を含む芳香族ポリカーボネート樹脂として製造される。このような芳香族ポリカーボネート樹脂の全体の粘度平均分子量は 10,000~40,000 が好ましく、さらに好ましくは 12,000~30,000 である。

また、(A) 成分の芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体中のポリオルガノシロキサンの含有割合は、(A) 成分を含む熱可塑性樹脂全体に対して 0.1~4 質量%、好ましくは 0.3~2 質量% である。熱可塑性樹脂組成物中のポリオルガノシロキサンの割合が少なく 0.1 質量% 未満であると難燃性や耐衝撃性が不十分であり、4 質量% を超えると耐熱性や難燃性が低下する。ポリオルガノシロキサンシロキサンは、ポリジメチルシロキサン (PDMS) が特に好ましい。

なお、上記の方法によって製造される共重合体は、実質的に共重合体分子の片方又は両方に前記一般式 (1) で表される末端基を有するものである。

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、一般式 (1) の末端基を有する (A) 成分の芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の含有量は、樹脂組成物の 0.5~99.9 質量% であり、好ましくは 5~95 質量% である。

含有量が 0.5 質量% 未満では十分な難燃性が得られず、含有量が 99.9 質量% を超えると、耐熱性、剛性が低下して十分な性能のものが得られず、また一般式 (2) で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂を配合した場合にその相溶性が悪くなる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の (B) 成分の一般式 (2) で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂は、その粘度平均分子量が 10,000~40,000 のものが好ましく、さらに好ましくは 12,000~30,000 である。一般式 (2) において、R² は炭素数 1~3 5 のアルキル基であり、炭素数 10~35 のアルキル基がより好ましく、

直鎖状のものでも分岐状のものでもよい。また、結合の位置は、p位、m位、o位のいずれもよいがp位が好ましい。

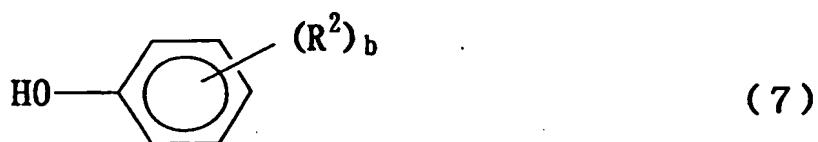
この一般式(2)で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとホスゲン又は炭酸エステル化合物とを反応させることにより容易に製造することができる。

すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、トリエチルアミン等の触媒と特定の末端停止剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、または二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応等によって製造される。

ここで、二価フェノールとしては、前記の一般式(6)で表される化合物と同じものでもよく、また異なるものでもよい。また、前記の二価フェノールの一種類を用いたホモポリマーでも、二種以上用いたコポリマーであってもよい。さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノールと併用して得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。

末端停止剤としては、一般式(2)で表される末端基が形成されるフェノール化合物を使用すればよい。すなわち、次の一般式(7)で表されるフェノール化合物であり、R²の内容は一般式(2)のものと同一である。



これらのアルキルフェノールとしては、フェノール、p-クレゾール、

p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、p-ノニルフェノール、ドコシルフェノール、テトラコシルフェノール、ヘキサコシルフェノール、オクタコシルフェノール、トリアコンチルフェノール、ドトリアコンチルフェノール、テトラトリアコンチルフェノール等を挙げることができる。これらは一種でもよく、二種以上を混合したものでもよい。

また、これらのアルキルフェノールは、効果を損ねない範囲で他のフェノール化合物等を併用しても差し支えない。

なお、上記の方法によって製造される芳香族ポリカーボネートは、実質的に分子の片末端又は両末端に一般式（2）で表される末端基を有するものである。

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、（B）成分の一般式（2）で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂の含有量は、0～99.5質量%であり、より好ましくは0～95質量%である。含有量を、99.5質量%以下にすることにより、難燃性が十分となる。

また、高流動化のためには、（B）成分の芳香族ポリカーボネート樹脂の分子末端は、炭素数10～35のアルキル基であるものがさらに好ましい。分子末端を炭素数10以上のアルキル基にすると、熱可塑性樹脂組成物の流動性が向上する。しかし、分子末端が炭素数36以上のアルキル基では、耐熱性及び耐衝撃性が低下する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、このような芳香族ポリカーボネート樹脂を含有することにより、耐熱性及び耐衝撃性が上昇する。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物では（C）成分の微細シリカを配合して使用する。本発明に使用する微細シリカは高純度無水シリカであり、好ましくはSiO₂ > 99.5%、平均粒子径が50nm以下、好ましくは5～40nm、比表面積が50～400m²/g、好ましくは60～3

50 m² / g のものである。これらはエアロジル、コロイダルシリカとして容易に購入可能である。しかし上記のような微細シリカである限り、特に限定されるものではない。微細シリカの添加量は、熱可塑性樹脂組成物の0.1～5質量%、好ましくは0.1～3質量%である。微細シリカの添加量が5質量%を超えると十分な難燃性が得られないばかりでなく、衝撃強度の低下や外観不良を引き起こす。また、微細シリカの添加量が0.1質量%未満では優れた滴下防止効果を得ることが出来ない。

本発明の樹脂組成物において、微細シリカを樹脂中に微分散させるためにシリカを溶媒などに分散させたものを使用することもできる。この場合の溶媒としては、水、エチレングリコール等が好ましく、この中のシリカの含有量が5～50質量%のものを使用する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて(D)成分であるポリテトラフルオロエチレン(以下PTFEと略称する。)を配合する。このPTFEは、樹脂の溶融滴下防止効果を付与するものであり、フィブリル形成能を有するものを用いると、高い難燃性を付与することができる。その平均分子量は500,000以上であることが必要であり、好ましくは500,000～10,000,000、さらに好ましくは1,000,000～10,000,000である。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の(D)成分であるフィブリル形成能を有するPTFEとしては、特に制限はないが、例えば、ASTM規格によりタイプ3に分類されるものを用いることができる。このタイプに分類されるものとしては、具体的には、テフロン6-J(商品名 三井・デュポンフロロケミカル社製)、ポリフロンD-1及びポリフロンF-103(商品名 ダイキン工業社製)等が挙げられる。また、タイプ3以外では、アルゴフロンF5(商品名 モンテフルオス社製)及びポリフロンMPAFA-100(商品名 ダイキン工業社製)等が挙げられる。これらのP

T F E は 2 種以上組み合わせて用いてもよい。上記のようなフィブリル形成能を有する P T F E は、例えば、テトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウムあるいはアンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、7～700 kPa の圧力下、温度 0～200°C、好ましくは 20～100°C で重合させることによって得ることができる。

(D) 成分の P T F E は、熱可塑性樹脂組成物の更なる難燃性の向上のために必要に応じて添加するもので、熱可塑性樹脂組成物の全体に対して 0～2 質量%、好ましくは 0～1 質量%、さらに好ましくは 0.1～1 質量% の割合で添加する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、前記の各成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) の他に、更に必要に応じて、各種の無機質充填材、添加剤、またはその他の合成樹脂、エラストマー等を、本発明の目的を阻害しない範囲で配合することができる。まず、熱可塑性樹脂組成物の機械的強度、耐久性の向上または增量を目的として配合される前記無機質充填材としては、例えばガラス纖維 (G F)、炭素纖維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、カーボンブラック、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、アルミナなどが挙げられる。また、前記添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、リン系（亜リン酸エステル系、リン酸エステル系等）、アミン系等の酸化防止剤；例えばベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤；例えば脂肪族カルボン酸エステル系、パラフィン系、シリコーンオイル、ポリエチレンワックス等の外部滑剤；離型剤；帶電防止剤；着色剤等が挙げられる。その他の合成樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポスチレン樹脂、A S 樹脂（アクリロニトリルースチレン共重合体）、A B S 樹脂（アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体）、ポリメチルメタクリレート樹脂等の各樹脂を挙げることができる。また、エラストマーとしては、イソブチレン

ーイソプレンゴム、スチレンーブタジエンゴム、エチレンープロピレンゴム、アクリル系エラストマーなどが挙げられる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、前記の各成分（A）、（C）、及び必要に応じて（B）、（D）と、更に必要に応じてその他の成分を配合し、混練することによって得ることができる。この配合、混練は、通常用いられている方法、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、コニーダ、多軸スクリュー押出機等を用いる方法により行うことができる。なお、混練に際しての加熱温度は、通常240～320℃の範囲で選ばれる。

このようにして得られた本発明の熱可塑性樹脂組成物は、既知の種々の成形方法、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、圧縮成形、カレンダ一成形、回転成形等を適用して、OA機器のシャーシーなどの成形品あるいは電気・電子分野のハウジングなどの種々の成形品を製造することができる。本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いて製造したこれらの成形品は、その表面状態が良好で、かつ成形品の寸法精度が非常によいため、高精度で表面状態のよい成型品を得ることができる。

実施例

以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

製造例1：芳香族ポリカーボネート（PC）—ポリオルガノシロキサン（PDMS）共重合体の製造

① PCオリゴマーの製造

400リットルの5質量%水酸化ナトリウム水溶液に、60kgのビスフェノールAを溶解させ、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を

調製した。

次いで、室温に保持したこのビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を138リットル／時間の流量で、また、塩化メチレンを69リットル／時間の流量で、内径10mm、管長10mの管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを並流して10.7kg／時間の流量で吹き込み、3時間連続的に反応させた。ここで用いた管型反応器は二重管となっており、ジャケット部分には冷却水を通して反応液の排出温度を25℃に保った。また、排出液のpHは10～11となるように調整した。

このようにして得られた反応液を静置することにより、水相を分離・除去し、塩化メチレン相(220リットル)を採取して、PCオリゴマー(濃度317g／リットル)を得た。ここで得られたPCオリゴマーの重合度は2～4であり、クロロホーメイト基の濃度は0.7規定であった。

②末端変性ポリカーボネートの製造

内容積50リットルの攪拌付き容器に、前記①で得られたPCオリゴマー10リットルを入れ、p-ドデシルフェノール(分岐状ドデシル基含有)〔油化スケネクタディ社製〕162gを溶解させた。次いで、水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム53g、水1リットル)とトリエチルアミン5.8ccを加え、1時間、300rpmで攪拌し、反応させた。その後、上記の系にビスフェノールAの水酸化ナトリウム溶液(ビスフェノールA:720g、水酸化ナトリウム412g、水5.5リットル)を混合し、塩化メチレン8リットルを加え、1時間500rpmで攪拌し、反応させた。反応後、塩化メチレン7リットル及び水5リットルを加え、10分間、500rpmで攪拌し、攪拌停止後静置し、有機相と水相を分離した。得られた有機相を5リットルのアルカリ(0.03規定-NaOH)、5リットルの酸(0.2規定-塩酸)及び5リットルの水(2回)の順で洗浄した。その後、塩化メチレンを蒸発させ、フレーク状のポリマ

一を得た。粘度平均分子量は 17,500 であった。

③反応性 P D M S の製造

1,483 g のオクタメチルシクロテトラシロキサン、96 g の 1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン及び 35 g の 86% 硫酸を混合し、室温で 17 時間攪拌した。その後、油相を分離し、25 g の炭酸水素ナトリウムを加え 1 時間攪拌した。濾過した後、150°C、 4×10^2 Pa (3 torr) で真空蒸留し、低沸点物を除き油状物を得た。

60 g の 2-アリルフェノールと 0.0014 g の 塩化白金-アルコラート錯体としての プラチナとの混合物に、上記②で得られた油状物 294 g を 90°C の 温度で 添加した。この混合物を 90 ~ 115°C の 温度に保ちながら 3 時間攪拌した。生成物を 塩化メチレンで 抽出し、80% の 水性メタノールで 3 回洗浄し、過剰の 2-アリルフェノールを 除いた。その生成物を 無水硫酸ナトリウムで 乾燥し、真空中で 115°C に 加熱して 溶剤を 留去した。得られた末端フェノール P D M S は、N M R の 測定により、ジメチルシラノオキシ単位の 繰り返し数は 30 であった。

④ P C - P D M S 共重合体の製造

上記③で得られた反応性 P D M S の 182 g を 塩化メチレン 2 リットルに 溶解させ、前記①で得られた P C オリゴマー 10 リットルを 混合した。そこへ、水酸化ナトリウム 26 g を 水 1 リットルに 溶解させたものと、トリエチルアミン 5.7 c c を 加え、500 r p m で 室温にて 1 時間攪拌、反応させた。

反応終了後、上記反応系に、5.2 質量% の 水酸化ナトリウム水溶液 5 リットルに ビスフェノール A 600 g を 溶解させたもの、 塩化メチレン 8 リットル及び p-t e r t-ブチルフェノール 96 g を 加え、500 r p m で 室温にて 2 時間攪拌、反応させた。

反応後、 塩化メチレン 5 リットルを 加え、さらに、水 5 リットルで 水洗、

0.03規定水酸化ナトリウム水溶液5リットルでアルカリ洗浄、0.2規定塩酸5リットルで酸洗浄、及び水5リットルで水洗2回を順次行い、最後に塩化メチレンを除去し、フレーク状のPC-PDMS共重合体を得た。得られたPC-PDMS共重合体を120°Cで24時間真空乾燥した。粘度平均分子量は17,000であり、PDMS含有率は4.0質量%であった。

なお、粘度平均分子量、PDPs含有率は下記の要領で求めた。

(1) 粘度平均分子量(M_v)

ウベローデ型粘度計にて、20°Cにおける塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度[η]を求めた後、次式にて算出した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$

(2) PDMS含有率

¹H-NMRで1.7ppmに見られるビスフェノールAのイソプロピルのメチル基のピークと、0.2ppmに見られるジメチルシロキサンのメチル基のピークとの強度比を基に求めた。

製造例2：アルキルフェノキシ末端芳香族ポリカーボネート樹脂の製造

①アルキルフェノール(a)の調製

バッフル及び攪拌翼を備えた反応器に、フェノール300質量部と1-ドコセン110質量部〔フェノール/オレフィン=9/1(モル比)〕及び触媒として強酸性ポリスチレン系スルホン酸型カチオン樹脂(Ambrelyst15；ロームアンドハース社製)11質量部の仕込み割合で、反応原料及び触媒を仕込み、120°Cにおいて、攪拌下に3時間反応を行った。反応終了後、減圧蒸留により精製し、アルキルフェノール(a)を得た。この得られたアルキルフェノール(a)のアルキル基の平均炭素数は22であり、分岐状であった。

②末端変性PCの製造

内容積 50 リットルの攪拌付き容器に、前記製造例 1 の②と同様の方法で得られたポリカーボネートオリゴマー 10 リットルを入れ、前記①で得られたアルキルフェノール (a) 209 g を溶解させた。次いで、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム 53 g、水 1 リットル）トリエチルアミン 5.8 ミリリットルを加え、1 時間 300 rpm で攪拌し、反応させた。その後、上記系にビスフェノール A の水酸化ナトリウム溶液（ビスフェノール：720 g、水酸化ナトリウム 412 g、水 5.5 リットル）を混合し、塩化メチレン 8 リットルを加え、1 時間 500 rpm で攪拌し、反応させた。反応後、塩化メチレン 7 リットル及び水 5 リットルを加え、10 分間 500 rpm で攪拌し、攪拌停止後静置し、有機相と水相を分離した。得られた有機相を 5 リットルのアルカリ (0.03 規定—NaOH)、5 リットルの酸 (0.2 規定—塩酸) 及び 5 リットルの水 (2 回) の順で洗浄した。その後、塩化メチレンを蒸発させ、フレーク状のポリマー (PC-2) を得た。アルキルフェノキシ基の末端分率は 99.0 % であり、ポリマーの粘度平均分子量は 20,000 であった。

実施例 1～4 および比較例 1～4：

第 1 表に示す割合で (A)～(D) の各成分を配合し [(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分および (D) 成分は、質量%で示す。]、ベント式二軸押出成形機（機種名：TEM35、東芝機械社製）に供給し、280 °C で溶融混練し、ペレット化した。なお、すべての実施例および比較例において、安定剤としてリン系酸化防止剤 PEP36 を 0.1 質量部配合した。

得られたペレットを、120 °C で 10 時間乾燥した後、成形温度 280 °C、(金型温度 80 °C) で射出成形してそれぞれの実施例と比較例の樹脂を使用した試験片を得た。得られた各試験片を用いてそれぞれの性能を下記の各種評価試験によって評価した。

なお、用いた配合成分および性能評価方法は以下の通りである。

[配合成分]

(A) 芳香族ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体

P C - P D M S : 上記の製造例 1 で調製したものを使用した。粘度平均分子量 ; 1 7 , 0 0 0 、 P D M S 含有率 ; 4 . 0 質量%

(B) 芳香族ポリカーボネート樹脂

P C - 1 : タフロン F N 1 9 0 0 A (出光石油化学社製、商品名。ビスフェノール A 型のホモポリマーからなるポリカーボネート樹脂。粘度平均分子量は 1 9 , 5 0 0)

P C - 2 : 上記の製造例 2 で調製したものを使用した。粘度平均分子量は 2 0 , 0 0 0 。

(C) 微細シリカ

シリカ-1 : A E R O S I L 1 3 0 (日本エアロジル製、商品名。平均粒子径 1 7 n m)

シリカ-2 : N Y A C O L D P 5 8 2 0 (Nyacol Nano Technologies, Inc. 製、商品名。平均粒子径 2 0 n m の微細シリカ 3 0 質量% を含有するエチレングリコール溶液。)

シリカ-3 : F B 4 8 (電気化学工業製、商品名。平均粒子径 1 6 μ m の微粉末シリカ。比較対照品として。)

(D) P T F E : C D 0 7 6 (旭硝子フロロポリマーズ社製、商品名)

[性能評価方法]

(1) I Z O D (アイゾット衝撃強度) : A S T M D 2 5 6 に準拠、2 3 °C (肉厚 1 / 8 インチ) 、単位 : k J / m²

(2) 流動性 (メルトイインデックス、M I) : J I S K 7 2 0 1 に準拠し、測定温度 3 0 0 °C 、荷重 1 . 2 K g で測定した。

(3) 成形品外観 : 8 × 8 c m (肉厚 3 m m) の角板を成形し、目視にて

評価した。

(4) ヘーズ：J I S K 7 1 0 5 (3 mm) に準拠。 (3) の成形品を用いて評価した。ヘーズが高いと樹脂の分散が悪い。

(5) 難燃性：U L 9 4 規格。試験厚さ1. 0 mm と3. 0 mm。アンダーライターズラボラトリ・サブジェクト9 4 に従って垂直燃焼試験を行った。

(6) 酸素指数：J I S K 7 2 0 1 に準拠して測定した。酸素／窒素の割合を変化させた燃焼管の中で、上方から接近着火、3分間以上継続して燃焼する酸素／窒素の最小値を求めた。

これらの評価結果を第2表に示す。

第1表：配合組成

配合成分		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A)	PC-PDMS	99.5	99.5	25.0	50.0		100	94.0	99.5
(B)	PC-1			74.2		99.5			
	PC-2				48.7				
(C)	シリカ-1	0.5						6.0	
	シリカ-2		0.5	0.5	1.0	0.5			
	シリカ-3								0.5
(D)	PTFE				0.3				

第2表：評価結果

評価項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
IZOD衝撃強度 (KJ/M ²)	75	75	80	65	25	75	15	10
流動性 MI	20	22	20	30	20	20	18	17
成形品外観	良	良	良	良	良	良	アツあり	アツあり
ヘーズ	25	10	15	—	70	5	90	90
難燃性	3mm	V-0	V-0	V-0	—	V-2	V-2	V-2
	1mm	—	—	—	V-0	—	—	—
酸素指数	39	40	38	40	30	36	39	27

第2表に示した結果から以下のことが判明した。

実施例1～3と比較例との比較からわかるように、PC-PDMS単独またはPC-PDMSに微細シリカを配合したものは、微細シリカを配合しないもの、またはPC-PDMSを使用しないものに比べて、高い衝撃強度を保持し、難燃性がV-0のレベルを達成し、酸素指数も向上する。また、シリカの分散性もよく、ヘーズの増大が少ない。微細シリカを溶媒中に分散させて添加する方法（シリカ-2を使用したもの）では、シリカの分散性が更によく、衝撃強度などが更に向かう。実施例4に示すように、更にPTFEを添加することにより、難燃性が更に向かうし、より薄肉の1.0mmでV-0が可能となる。

これに対して、PC-PDMSを使用しないとシリカの分散性も悪く、ヘーズが増大し、衝撃強度が低下する。難燃性もV-0が得られず、酸素指数も低い（比較例1）。また、PC-PDMSのみを使用する場合は、ドリッピングしてしまいV-0が得られない（比較例2）。シリカの添加量が5質量%を超えて多すぎると衝撃強度が低下し、成形品外観も悪くなる。

る（比較例3）。また、添加するシリカの寸法が大きい場合には（シリカ-3は平均粒子径が $16\mu m$ ）難燃性の向上は見られず、衝撃強度も低下し、成形品外観も悪くなる（比較例4）。

産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、その成形品が優れた難燃性と衝撃強度を有し、かつ成形品の寸法精度がよく、成形品外観の良好なもの得られる。従って、OA機器、情報機器、家庭電化機器等の電気・電子機器のハウジング又は部品、さらには自動車部品等その応用分野の拡大が期待される。

請求の範囲

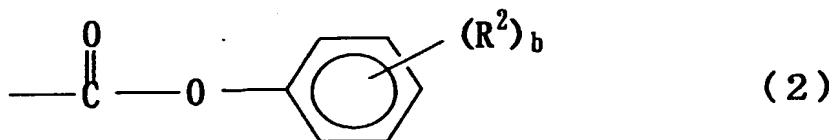
1. (A) 次の一般式 (1)



(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 3 5 のアルキル基を示し、 a は 0 ~ 5 の整数を示す。)

で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体 0. 5 ~ 99. 9 質量%、

(B) 次の一般式 (2)



(式中、 R^2 は炭素数 1 ~ 3 5 のアルキル基を示し、 b は 0 ~ 5 の整数を示す。)

で表わされる末端基を有する芳香族ポリカーボネート 0 ~ 99. 5 質量%、

(C) 微細シリカ 0. 1 ~ 5 質量%、

(D) ポリテトラフルオロエチレン 0 ~ 2 質量%、

を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

2. 成分 (A) の芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重

合体のポリオルガノシロキサン部分がポリジメチルシロキサン骨格である、
請求項 1 記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. 成分 (A) の芳香族ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体のポリオルガノシロキサン部分の含有量が、熱可塑性樹脂組成物全体の 0. 1 ~ 4 質量% である、請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

4. 成分 (C) の微細シリカの平均粒子径が 50 nm 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

5. 成分 (C) の微細シリカが溶媒中に分散したものである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

6. 請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07612

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.C1⁷ C08L69/00, C08K3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.C1⁷ C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926–2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994–2003
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971–2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996–2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 692522 A2 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.), 17 January, 1996 (17.01.96), Page 4, lines 3 to 42; page 5, lines 42 to 45; page 12, lines 18 to 25 & JP 8-81620 A Column 1, lines 2 to 12; column 3, line 28 to column 5, line 20; column 7, lines 1 to 12 & US 6001929 A	1–6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 July, 2003 (08.07.03)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/07612

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C17 CO8L 69/00, CO8K 3/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C17 CO8L 69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 692522 A2 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 1996.01.17、第4頁第3-42行、第5頁第42-45 行、第12頁第18-25行 & JP 8-81620 A、第1欄第2-12行、第3欄第28 行-第5欄第20行、第7欄第1-12行 & US 6001929 A	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
08.07.03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
森川 聰



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456